

308383

?s pn=(jp 56034796 or jp 81034796) or an=81jp-034796

1 PN=JP 56034796

0 PN=JP 81034796

0 AN=81JP-034796

S10

1 PN=(JP 56034796 OR JP 81034796) OR AN=81JP-034796

?t 10/7

10/7/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003160701

WPI Acc No: 81-21240D/198112

Antiwear additives for water-based hydraulic fluids - including mixts.
contg. dihydrocarbyl dithiophosphate cpds.

Patent Assignee: MOBIL OIL CORP (MOBI)

Inventor: ANDRESS H J; DAVIS R H; LAW D A

Number of Countries: 012 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
US 4253975	A	19810303					198112 B
EP 24848	A	19810311					198112
JP 56034796	A	19810407	JP 80116031	A	19800825		198121
FI 8002670	A	19810430					198122
ZA 8004871	A	19810618					198139
EP 24848	B	19830223					198309
DE 3062131	G	19830331					198314
CA 1157457	A	19831122					198351
JP 87054158	B	19871113					198749

Priority Applications (No Type Date): US 7970280 A 19790827

Cited Patents: FR 1489641; FR 2071981; FR 2364266; FR 2429830; GB 1068506;

GB 1332826; GB 2024855; NL 6611540

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

EP 24848	A	E				
----------	---	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE

EP 24848	B	E				
----------	---	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE

Abstract (Basic): US 4253975 A

New prods. comprise (1) a mixt. comprising a dihydrocarbyl dithiophosphate (I) and an OH-contg. 2-100C alkylamine or the reaction prod. made by reacting a R-substd. succinic anhydride or acid (where R is alkenyl derived from a mixt. of 16-28C olefins) with (A) an OH-contg. 2-100C alkylamine or (B) a cpd. of formula $09'N(CH_2CH_2O)_xH$ or $RR'N(CH_2CH_2CH_2O)_xH$ (where R and R' are 8-18C hydrocarbyl or R' is $(CH_2CH_2O)_yH$; x is 2-50; y is not defined); (2) the reaction prod. of (B) reacted with polyethylene glycol; (3) the mixt. of (1) plus 0.5-15 wt.% of a 2-10C monocarboxylic acid; (4) the mixt. of (1) or (2) plus a

rosin soap.

The (I)-contg. prods. are useful as antiwear additives for water-based hydraulic fluids.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—34796

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和56年(1981)4月7日
 C 10 M 3/42 2115—4H 発明の数 1
 3/30 2115—4H 審査請求 未請求
 (全 5 頁)

⑭ ジチオフオスフエート含有水性潤滑剤

⑮ 特 願 昭55—116031
 ⑯ 出 願 昭55(1980)8月25日
 優先権主張 ⑰ 1979年8月27日 ⑱ 米国(US)
 ⑲ S. N. 070280
 ⑳ 発 明 者 デレク・アルウィン・ロー
 アメリカ合衆国ニュージャージー
 州ピットマン・コロンビア・
 アベニュー508
 ㉑ 発 明 者 ロバート・ホール・デイビス
 アメリカ合衆国ニュージャージー
 州ピットマン・エール・アベ

ニュー517

㉒ 発 明 者 ハリー・ジョン・アンドレス・
 ジュニア
 アメリカ合衆国ニュージャージー
 州ウエノナー・イースト・エ
 ルム・ストリート501
 ㉓ 出 願 人 モービル・オイル・コーポレー
 ション
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ニューヨーク市イースト・フオ
 ーティセカンド・ストリート15
 0
 ㉔ 代 理 人 弁理士 曾我道照

明 細 書

1. 発明の名称

ジチオフオスフエート含有水性潤滑剤

2. 特許請求の範囲

㉕ (1) ジヒドロカルビルジチオフオスフエート
 及び(II)炭素原子数が14〜38個のオレフィン
 から調製されたアルケニル基を有するアル
 ケニルコヘタ酸またはその無水物とヒドロキ
 シアミンとの反応生成物を含む水性潤滑剤。

㉖ 前記ヒドロキシアミンがヒドロキシ炭素数
 3アルケルアミンである特許請求の範囲第1項
 記載の潤滑剤。

㉗ 前記ヒドロキシアミンがトリエタノールア
 ミンである特許請求の範囲第2項記載の潤滑
 剤。

㉘ 前記ヒドロキシアミンが下記の式、 $R-NH-R'$

$$\begin{array}{c} | \\ R' \end{array}$$

 (上式中 R は $C_1 \sim C_{11}$ の炭化水素基で、 R' は
 $-(C_2H_5O)_xH$ または $-(C_2H_5O)_xH$ で、 R' は R
 または R' で、x は 1〜5 の値である) を有する

ヒドロキシポリエーテルアミンである特許請
 求の範囲第1項記載の潤滑剤。

㉙ 前記ヒドロキシポリエーテルアミンが C_{11}
 $\sim C_{18}$ 炭素アミンの炭化エチレン付加物であ
 る特許請求の範囲第2項記載の潤滑剤。

㉚ ホリアルキレングリコールがアルケニルコ
 ヘタ酸またはその無水物及びヒドロキシアミ
 ンと反応している特許請求の範囲第3項または
 第4項記載の潤滑剤。

㉛ 前記ポリアルキレングリコールがホリエチ
 レングリコールである特許請求の範囲第5項
 記載の潤滑剤。

㉜ 前記ジチオフオスフエートが直鎖ジチオフ
 オスフエートである特許請求の範囲第6〜7
 項のいずれかに記載の潤滑剤。

㉝ 前記ジチオフオスフエートが直鎖ジブチル
 ジチオフオスフエートである特許請求の範囲
 第8項記載の潤滑剤。

㉞ コレン石けんを含む特許請求の範囲第9〜
 10項のいずれかに記載の潤滑剤。

J 発明の詳細な説明

本発明は改良された耐摩耗性を有する水性潤滑剤に関するものである。

耐摩耗性の改良された作動液及び潤滑剤に対する需要は常に存在する。安価で耐久性能があるために水性作動液に対する需要もあり、水性作動液はそれ自体比較的多量の水を含有するので作動系に水が侵入しても一般に大きな影響はない。これに對して、油母体作動液は密封剤または摩耗した部分からの漏出あるいは密封による水の浸入によつてしばしば性能が影響を受ける。しかしながら、水性作動液は現在までのところ一般に耐摩耗性が劣り、良好な耐摩耗剤は、これらの水性作動液、特に母体ベヒクルとして完全に水を母体とするものには添加することができなかつた。

ジチオオスフエートは米国特許第 4,044,817 号、第 4,014,800 号及び第 2,843,842 号に開示されているが、近年の潤滑母体潤滑油に使用されてきた。しかしながら、これらは水に不溶性

であるので、水性潤滑剤及び水性作動液には使用することができなかつた。ジチオオスフエートを水中に分散させるために従来の界面活性剤と組合わせて使用しても困難が生じる。すなわち、分散性が得られたとしても、一般にジチオオスフエートの耐摩耗性が失われてしまうのである。従つてジチオオスフエートの貴重な耐摩耗性を保持することができる分散剤の開発が望まれていた。

本発明者はアルケニルコハタ酸無水物とある種のヒドロキシアミン化合物との反応生成物はジチオオスフエートを水性潤滑剤（ここで「潤滑剤」という用語は潤滑の目的に使用する液体及び作動液の両方を意味する）中に分散させることができる分散剤であることを発見した。

分散剤

本発明による分散剤は $C_{12} \sim C_{20}$ アルケニルコハタ酸またはその無水物と第 3 ヒドロキシアミンとの反応生成物から成る。アミンはトリアルカノールアミン、たとえばトリエタノールアミ

ンまたはトリイソプロパノールアミン（前者の方が好ましい）のような単純なヒドロキシ置換第 3 アルキルアミンあるいはヒドロキシポリエーテルアミンでも良い。一般に、ヒドロキシアミンは、単純な第 3 アミンまたはヒドロキシポリエーテルアミンにしろ、300/100 個の炭素原子を含有する。

前記ヒドロキシポリエーテルアミンは炭素原子数が 50/100 個のアルキル基を有する第 3 及び第 3 アルキルアミンの酸化アルキレン付加物である。これらの物質は下記的一般式、 $R-N-R'$

(R は $C_{12} \sim C_{20}$ の炭化水素基で、 R' は $-(C_2H_5O)_xH$ または $-(C_3H_7O)_xH$ で、 R'' は R または R' で、 x は 1~10 である) を有する。

これらの付加物は酸化エチレンまたは酸化プロピレンをその所置する第 3 または第 3 アミンと反応させることによつて得られる。ポリオキシアルキレン酸は従つて使用した酸化アルキレンに依存した組成を有する。すなわち、ポリオ

キシエチレン酸 $-(CH_2CH_2O)_xH$ またはポリオキシプロピレン酸 $-(CH_2CH(C_2H_5)O)_xH$ のいずれかである。ポリオキシアルキレン酸の鎖長はアミンと反応させる酸化アルキレンの量を定めることによつて変えることができ、酸化アルキレンの量が多いほど長い鎖長となる。この種の付加物は市販されており、たとえば天然源から誘導されたアミンの "Eibonacene" (商標) 付加物、たとえば大豆アミン (ソイアミン) のポリオキシエチレン付加物がある。"Eibonacene 5-13" はこの種の好ましい物質である。

ヒドロキシアミンと反応させるアルケニルコハタ酸またはその無水物は従来の手順に従つて無水マレイン酸を $C_{12} \sim C_{20}$ オレフィンと反応させることによつて調製される。一般にオレフィンは無水マレイン酸（またはマレイン酸）と 150~350°C の温度で反応し、オレフィンの量は無水マレイン酸反応剤と少なくとも化学量論的に等しいか、必要に応じてオレフィンが過剰に存在しても良い。

無水マレイン酸と反応させるのに好ましいオレフィンオレフィンのオリゴ重合反応の産物であり、下記の組成を有する。

表 1	
オレフィン成分	重量%
C ₁₂	2 以下
C ₁₄	5-15
C ₁₆	45-50
C ₁₈	30-35
C ₂₀	5-15
C ₂₂	1-3
C ₂₄	2 以下
枝分かれによるオレフィンの組成の分析	
ビニルオレフィン	25-40
枝分かれしたオレフィン	30-50
内枝重合を有するオレフィン	24-43

ヒドロキシアミンは無水アルケニルコヘタ酸と100~300℃、好ましくは150~250℃で所望する反応生成物が得られるのに十分な時間、

特開昭56-34796(3)

通常1~4時間反応される。反応の時刻及び温度は臨界的でなく、選択する反応剤に依存する。

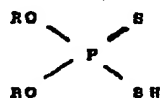
無水物及びヒドロキシアミンの相対的量は生成物の性質を左右するが、臨界的ではない。一般に好ましい反応混合物は無水物の反応を完全にするために無水物1モル当りヒドロキシアミン1モルである。

必要に応じて、ポリアルキレングリコールをヒドロキシアミン及び無水アルケニルコヘタ酸の反応混合物に加えても良い。適当なグリコールはポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールであり、分子量は約400~1000、好ましくは500~800である。グリコールの量は通常少量であり、通常モルに基いて無水物の量の25~50%である。反応時刻及び温度についてはグリコールを使用しない場合と同じである。

耐摩耗剤

本発明の潤滑剤に使用される耐摩耗剤はジチオオスフェートである。これらのジチオオ

スフェートは金属含有化合物または金属を含有しない(灰分の無い)ジチオオスフェートのいずれかである。両方とも下記の式、



(上式中RはC₁~C₁₈のアルキル基である)を有するジチオオスフェートから誘導される。

これらの酸は一般にアルコールと五硫化リンとの反応(アルコール1モル:五硫化リン1モル)によつて得られる。この目的に使用される五硫化リンは一般に35~50重量%のリン及び70~75重量%の硫黄を含有し、130~160℃の範囲の融点を有する。

五硫化リンとアルコールとの間の反応は一般に100~130℃で1~4時間行われる。

アルコールは好ましくは第1アルコールで、直鎖または枝分かれしたアルコールのいずれでも良い。適当な直鎖アルコールはn-ヘプタール、n-オクタール、n-デシルまたはn-ドデシル

アルコールである。適当な枝分かれしたアルコールの例としては前記アルコールのノチルまたはエタール側鎖を有するもの、たとえば2-ノチル-1-ペンタノール、3-エタール-1-ヘキサノール及び3,3-ジメチル-1-オクタノールがある。他に使用し得るアルコールとしてはオレフィンオリゴマーから製造されたアルコールまたはオキソ族によつて製造されたアルコールがある。価格及びその使用に及ぼす他のファクターが望ましいものであれば、アルコールの混合物も使用し得る。

ジチオオスフェートは有機酸または無機酸のいずれと反応させても望ましい耐摩耗剤を生成する。アミン、アンモニアまたは置換アンモニウム化合物などの非金属性酸基との反応は灰分の無いジチオオスフェートを生成し、この方がしばしば好ましい場合もある。金属酸化物または金属水酸化物などの金属含有無機酸基との反応は灰分を有するジチオオスフェートを生成するが、その特性が充分に利点をもたらすものであ

れはこの方が好ましい。

通常使用される金属は周期律表第Ⅰ及び第Ⅱ族のもの、すなわちアルカリ金属（通常ナトリウムまたはカリウム）、アルカリ土類金属（通常マグネシウムまたはカルシウム）及び第Ⅲ族の過剰金属（通常亜鉛）などである。これらの金属のうち亜鉛が好ましい。金属はジチオ酸との反応には一般に酸化物または水酸化物の形で使用される。

ジチオ酸と金属との反応は一般に70〜100℃の温度で行われ、通常1〜2時間以内で完了する。

あるいはジチオ酸は他のビニルエステルなどの物質と付加反応させて灰分の無いジチオフォスフェートを生成しても良い。

潤滑剤

本発明の分散剤はジチオフォスフェートをその貴重な耐摩耗性を損なうことなく水中に良好に分散させることができる。このため潤滑剤は完全に水性物質でも良い。このタイプの潤滑剤、

特開昭56-34796(4)

特に作動液は良好な耐火性が認められる場合には特に有用である。

この類の水溶性潤滑剤は潤滑剤の特性を改良するために他の成分も含有していても良い。たとえば分散特性を改良するために、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、オクタン酸及びデカン酸などのモノカルボン酸を少量使用しても良い。その重量多量までの量、好ましくは1〜15重量多量が適当である。存在させた方が好ましい他の添加剤にはロジン石けんがある。ロジン石けんはロジン酸の金属塩である。ロジン酸は一般に木材パルプの製造工程から副産される脂肪酸である。これらは市販されており、代表的にはタル油から調製され、オレイン酸、リノール酸及びアビエチン酸の混合物を含む。アルカリ金属塩は特にカリウム塩が好ましい。モノカルボン酸及びロジン石けんは一般に重質またはわずかに高められた温度、たとえば50〜100℃で加えられる。ロジン石けんの使用量は一般に組成物の約0.1〜5重量多量、好ましくは0.1〜3重量

多である。

本発明の分散剤は他の鉱油及び合成油などのベヒクルを含有する潤滑剤について使用しても良い。特に潤滑のある合成油の例としてはポリグリコール及び合成エステル、たとえば一価のアルコールとジカルボン酸とから得られるものまたはペンタエリスリトールとモノカルボン酸とから得られるポリオールがある。多くの合成エステルは混合アルコールまたはカルボン酸を有する。一般的な例としては、3-エチルヘキシルセバケート、トリノテロールプロパントリオクタノエート、及び特にヴァレリアン酸、イソヴァレリアン酸、カブロン酸、カプリル酸、ベラルゴン酸またはカブリン酸のペンタエリスリトールエステルがある。特に潤滑のあるものは市販のヴァレリアン酸（イソヴァレリアン酸を含む）及びベラルゴン酸の等モル量の混合ペンタエリスリトールエステルである。

使用し得る他の油の例としては重油または鉱油の酸化した油がある。これらは石灰の存在

下で空気で処理するか又は油を空気とともに攪拌することによって酸化したものでも良い。さらに、米国特許第4,032,331号に開示されている第IV、B、で処理することによってさらに調製したものと酸化したものでも良い。

潤滑剤中に使用する分散剤の量は一般に組成物全体の1〜10%である。ジチオフォスフェートの量は一般に組成物全体の0.1〜10%、好ましくは1〜5%である。しかしながら、分散剤、ジチオフォスフェート及び他の成分の濃度を調整し、この濃縮物を必要に応じて水で希釈して使用しても良い。これらの濃縮物は当然のことながらさらに多くの他の成分を含んでも良い。油媒体ベヒクルを含有する潤滑剤は当然のことながら適当な乳化剤を使用して水で乳化してエマルジョン型潤滑剤を生成しても良い。

本発明は下記の実施例によつてさらに詳しく説明される。これらの実施例において、全ての部及びパーセントは重量で表わす。

これらの実施例で使用したテストはビツカーズ 100 C ポンプテスト (Vickers 100 C Pump Test) で、ASTM J2-J3 に記載されており条件は下記の様であつた。

ポンプ圧力: 55/55 kPa
ポンプリング: 0.4 l/秒
RPM: 1200
フィルター: 10ミクロン
操作温度: 44℃

例 7~9 で使用した分散剤 (分散剤 A) は下記の様に調製した。C₁₀~C₁₈ アルケニルコハク酸無水物 (前述のようにオレフィン化合物を使用して調製) 600部 (1.3モル)、ポリオキシエチレンソイアミン ("Rhodonec 8/5" 商標) 1300部 (3.9モル) 及び分子量が 400 のポリエチレングリコール 180部 (0.3モル) の混合物を 360℃ で 3~4 時間撹拌して最終生成物を得た。ポリオキシエチレンソイアミンは、大豆油を加水分解し、その加水分解生成物を酸に転化し、その酸から C₁₀~C₁₈ 第 1 アミンを生

13

成し、そのアミンをしかる後酸化エチレンとモルと反応させて最終的にエトキシ化アミンとして得られた。

例 1~6
これらはジチオホスフェートが水相体作動液に溶解せずに使用できないことを示す比較例である。

調剤用無機物は下記の様に調製した。

表 2

例 番号	重鉛ジチアル ジチオホス フェート	イソブチルジチオホス のヒニルブチルエー テル	トリエチノール アミン	カプリ ル酸	水
1	100	—	—	—	—
2	—	100	—	—	—
3	—	10	30	15	45
4	10	—	30	15	45

これらの無機物を水で希釈して 5% 希釈物 (5% 無機物、95% 水) を調製しようとしたところ、ジチオホスフェートは水に溶解せずテストするまでもなかつた。

例 3 及び 4

14

で劣化することを示している。

例 7~9

これらの例は本発明による分散剤の効果を示している。

下記の表 3 に示した無機物を水で 5% に希釈して (5% 無機物、95% 水)、ビツカーズテストで試験したところ、下記の様な結果が得られた。

表 3

例 番号	重鉛ジチアル ジチオホス フェート	分散剤 [*]	試験 時間 (hrs)	摩耗速度 (mm/1000)
1	—	100	300	31
2	30	80	19	31 ^{**}

* スルホン酸ナトリウム乳化剤含有塩素化可溶性切削油

** 摩耗速度が高過ぎるのでテストが中止された。

これらの結果は、従来のスルホン酸ナトリウム乳化剤を含有する可溶性切削油の性能は重鉛ジチオホスフェートを添加することによつ

15

表 4

例 番号	分散剤 A	ロジン 石けん	重鉛ジチアル ジチオホス フェート	灰分のない ジチオホス フェート [*]	試験 時間 (hrs)	摩耗 速度 (mm/1000)
1	95	—	—	—	118	31 ^{**}
2	95	5	10	—	300	13
3	95	5	—	10	300	5

* イソブチルジチオホスフェートのヒニルブチルエーテル付加物

** 摩耗速度が高過ぎるのでテストは中止した。

上記結果は本発明による分散剤が非常に有効であることを示している。

16